



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 25 820 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 25 820.4
㉒ Anmeldetag: 18. 6. 97
㉔ Offenlegungstag: 24. 12. 98

㉕ Int. Cl.⁶:
C 07 C 31/20
C 07 C 29/10
C 07 C 49/08
C 08 F 8/08
C 07 D 303/02
// B01J 29/89

DE 197 25 820 A 1

㉑ Anmelder:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

㉒ Erfinder:
Ponceau, Marianne, Dipl.-Ing. (FH), 80687
München, DE; Müller-Markgraf, Wolfgang,
Dipl.-Chem.-Ing. Dr., 82538 Geretsried, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉓ Verfahren zur Herstellung eines 1,2-Diols
- ㉔ Verfahren zur Herstellung eines 1,2-Diols einer Kettenlänge von 2 bis 18 Kohlenstoffatomen aus einem Alpha-Olefin der gleichen Kettenlänge, wobei eine Epoxidierung des Alpha-Olefins in einer Reaktionslösung, die Wasser, Wasserstoffperoxid und ein Lösungsmittel enthält, mit Hilfe des Wasserstoffperoxids in der Reaktionslösung über einem Epoxidierungskatalysator vorgenommen wird. Erfindungsgemäß wird das Wasser für eine Hydrolyse des Epoxids überstöchiometrisch zugegeben, das Lösungsmittel als gegenüber dem Epoxid inert gewählt und durch den Epoxidierungskatalysator auch die Hydrolyse des Epoxids zum 1,2-Diol katalysiert.

DE 197 25 820 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines 1,2-Diols einer Kettenlänge von 2 bis 18 Kohlenstoffatomen aus einem Alpha-Olefin der gleichen Kettenlänge, wobei eine Epoxidierung des Alpha-Olefins in einer Reaktionslösung, die Wasser Wasserstoffperoxid und ein Lösungsmittel enthält, mit Hilfe des Wasserstoffperoxids in der Reaktionslösung über einem Epoxidierungskatalysator vorgenommen wird.

1,2 Diole, wie z. B. Monoethylenglycol (MEG, Ethandiol) und Propylenglycol (1,2 Propandiol), werden gewöhnlich durch säurekatalysierte Hydrolyse der Epoxide hergestellt. Im Fall von MEG wird beispielsweise zunächst durch Sauerstoffoxidation von Ethylen über Silberkatalysatoren das Ethylenoxid hergestellt. Dieses dient dann als Einsatz für die Erzeugung von MEG in einem zweiten, separaten Arbeitsschritt. Analog ist es für die Herstellung von 1,2-Propandiol notwendig, zunächst Propylenoxid zu erzeugen, was gewöhnlich entweder über die Chlorhydrinroute geschieht, oder über eine Variante der bekannten koppelproduktverfahren durch Epoxidierung von Propylen mit organischen Hydroperoxiden. Die herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Glycolen, insbesondere von Monoethylenglycol und 1,2-Propandiol haben die folgenden Nachteile:

- Zunächst muß in einem separaten, vorgeschalteten Arbeitsschritt das jeweilige Epoxid erzeugt werden. Hierzu ist ein erheblicher anlagen- und sicherheitstechnischer Aufwand erforderlich, da diese Epoxide zu spontaner exothermer Polymerisation neigen, was zu Behälterversagern führen kann und auch wegen der Giftigkeit der Epoxide vermieden werden muß.
- Das Epoxid (Ethylenoxid, Propylenoxid) muß transportiert und gelagert werden. Hierzu ist ebenfalls ein erheblicher sicherheitstechnischer Aufwand erforderlich. Dieser Aufwand kann verringert werden, indem man die Epoxide nur in verdünnter Form lagert und weiterverarbeitet, was jedoch zu vergrößerten Volumina führt und oft verfahrenstechnisch nicht wünschenswert ist.
- Das Epoxid muß in einer zweiten, separaten Anlage zum Glycol hydrolysiert werden. Da die einmal entstandenen Glycole schneller mit dem Epoxid reagieren als das Wasser (Alkoholyse des Epoxids), entstehen je nach Prozeßbedingungen neben dem Monoglycol auch die di-, tri- und höhere Glycole, die im allgemeinen nicht erwünscht sind.

Aus dem United States Patent No. 5,354,875 ist die Epoxidation von z. B. Propylen mit Wasserstoffperoxid über Ti-haltigen Zeolithkatalysatoren bekannt. Ferner ist aus dem United States Patent No. 5,221,795 bekannt, daß es möglich ist, Epoxide aus Olefinen durch Reaktion mit Sauerstoff oder Luft in Anwesenheit eines Titan-Silicalitkatalysators herzustellen. Bei dem letzteren Verfahren wird Wasserstoffperoxid in-situ über ein Alkylanthrachinon/Alkylanthrahydrochinon Redoxsystem erzeugt und reagiert sofort mit dem Olefin zum Epoxid weiter. Aus der deutschen Patentschrift DE 195 28 220 ist darüber hinaus bekannt, wie der Titan-Silicalit Katalysator zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid regeneriert werden kann.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß zur Erhöhung der Löslichkeit des Olefins in der Katalysatorsuspension ein niedrig siedender Alkohol, i.a. Methanol, zugesetzt wird. Dies hat insbesondere bei höheren Reaktionstemperaturen den Nachteil, das zunehmend Folgeprodukte der Epoxide gebildet werden. Der Grund ist, daß der Alkohol mit dem

Epoxid zu Etheralkoholen weiterreagiert.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, diese Nachteile der bekannten Glycol-Syntheserouten zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst von einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Kennzeichnend an der Erfindung ist, daß das Wasser für eine Hydrolyse des Epoxids überstöchiometrisch zugegeben wird, daß das Lösungsmittel als gegenüber dem Epoxid inert gewählt wird und daß durch den Epoxidierungskatalysator auch die Hydrolyse des Epoxids zum 1,2-Diol katalysiert wird.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß bei einer für die Hydrolyse des Epoxids überstöchiometrische Zugabe von Wasser das Epoxid sofort zu 1,2-Diol weiterreagiert. Dies und die hohe Selektivität der Umsetzung zu 1,2-Diol weist darauf hin, daß die Reaktion zu 1,2-Diol günstigerweise ebenfalls durch den Epoxidierungskatalysator katalysiert wird. Auch die unerwünschten Nebenreaktionen, die nach dem Stand der Technik mit niedrig siedendem Alkohol als Lösungsmittel auftreten, lassen sich vermeiden, wenn stattdessen Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber dem Epoxid inert sind. Die Erfindung erlaubt es, 1,2-Diol in einem einstufigen Verfahren mit nur geringem Epoxidinventar, also wirtschaftlich und sicher herzustellen.

Das zur Epoxidierung benötigte Wasserstoffperoxid kann direkt in Form von Wasserstoffperoxid eingesetzt oder in-situ erzeugt werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Wasserstoffperoxid mit Hilfe eines Alkylanthrachinon/Alkylanthrahydrochinon Redoxsystems in einem Lösungsmittel bestehend aus Chinon- und Hydrochinonlöser durch Luftoxidation erzeugt, wobei das Alkylanthrahydrochinon der Arbeitslösung zugegeben wird, in-situ das Wasserstoffperoxid abgespalten und das verbleibende Alkylanthrachinon mit der Arbeitslösung der Luftoxidation zugeführt und als Alkylanthrahydrochinon zur Epoxidierung und Hydrolyse zurückgeführt wird. Durch die in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids wird dessen Zusetzung schon vor der Epoxidierungsreaktion begrenzt.

Als Lösungsmittel kann Aceton, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid oder überkritisches Kohlendioxid verwendet werden. Von Vorteil ist hierbei, daß die eingesetzten Alpha-Olefinen gut gelöst werden und keine Nebenreaktionen mit den Epoxiden auftreten.

Als Epoxidierungskatalysator kann ein Titan-dotierter Silicalit aus einer der Gruppen TS-1, TS-2, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-48, Faujasit oder mesoporöser MCM-41, bevorzugt ein Titan-dotierter Zeolith-Katalysator vom TS-1 (=ZSM-5) Typ, eingesetzt werden. Es hat sich überraschend gezeigt, daß sowohl die Epoxidierung als auch die Hydrolyse mit hoher Selektivität katalysiert wird.

Der Epoxidierungskatalysator kann mit weiteren Metallen als Promotoren dotiert sein. Die Idee der Erfindung ist auf die weiter oben genannten Katalysatoren nicht beschränkt.

Mit großem Vorteil können der Reaktionslösung zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids geeignete Stabilisatorsubstanzen zugesetzt werden, bevorzugt Phosphorsäure, Dinatriumhydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Dinatriumdihydrogenpyrophosphat, Tetranatriumdiphosphat, Ammoniumphosphate, Ammoniumhydrogenphosphate, Ammoniumnitrat oder metallkomplexierende organische Substanzen oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren solcher Stabilisatorsubstanzen. Diese Substanzen verhindern weitgehend die Zersetzung des Wasserstoffperoxids.

Günstigerweise kann einer Konzentration jeder einzelnen Stabilisatorsubstanz in der Reaktionslösung zwischen 0.001 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.01 und 1 Gew.-%, besonders bevorzugt aber eine Konzentration gewählt werden, die die Löslichkeitsgrenze in der Reaktionslösung nicht überschreitet.

In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Epoxidierung und Hydrolyse bei einer Temperatur zwischen 50 und 200°C, bevorzugt zwischen 80 und 140°C, sowie bei einem Druck zwischen 10 und 100 bar, vorzugsweise zwischen 30 und 60 bar durchgeführt.

Im Fall der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids kann mit Vorteil eine Reaktionslösung eingesetzt werden, die einen Chinonlöser, bevorzugt einen alkylsubstituierten Ein- oder Mehrkernaromaten, besonders bevorzugt 1- oder 2-Methylnaphthalin sowie einen Hydrochinonlöser, bevorzugt einen polaren Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der Ketone oder Ester, besonders bevorzugt Diisobutylketon, und das Lösungsmittel nach den Ansprüchen 3 und 4 enthält.

Außerdem kann mit Vorteil bei der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids in der Reaktionslösung 1-10 Gew.-%, bevorzugt 2-5 Gew.-% Alkylanthrachinon gelöst sein.

Im Fall der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids kann günstigerweise die oxidierte Reaktionslösung nach der Wasserstoffperoxiderzeugung in eine Hydrierstufe zurückgeführt werden, in der über einem geeigneten Hydrierkatalysator, bevorzugt einem Palladium- oder Nickelkatalysator, die Hydrierung des Alkylanthrachinons zum Alkylanthrahydrochinon erfolgt.

Im Fall der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids kann die hydrierte Reaktionslösung nach Abtrennung des Hydrierkatalysators in die Reaktionsstufe der Wasserstoffperoxiderzeugung mit anschließender Epoxidierung und Hydrolyse des Epoxids zum 1,2-Diol nach Anspruch 1 zurückgeführt werden.

Ein besonderer Vorteil der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids besteht darin, daß dem erfindungsgemäßen Verfahren das Wasserstoffperoxid in einem geschlossenen Kreislauf zur Verfügung gestellt wird, aber nur Wasserstoff und Sauerstoff oder Luft eingesetzt werden muß.

Besonders bevorzugt wird eine Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Monoethylenglycol aus Ethylen und 1,2-Propandiol aus Propylen.

Beispiel

In einem 70 ml Edelstahlautoklaven werden 20 ml Aceton, 10 ml Wasser, 0,5 ml 30% Wasserstoffperoxid und 60 mg eines Titan-dotierten ZSM-5 Zeolithkatalysators vorgelegt. Der Autoklav wird auf 120°C erwärmt und gerührt. Nach Spülen des Gasraums werden 40 bar Ethylen eingefüllt. Während der Reaktion verbrauchtes Ethylen wird nachgefüllt, um die 40 bar Reaktionsdruck zu halten. Nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden wurde auf 0°C abgekühlt und der Reaktorinhalt gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz an Wasserstoffperoxid betrug 100%, die Monoethylenglycol-Selektivität bezogen auf Wasserstoffperoxid war 84,2% und die Ausbeute an Monoethylenglycol bezogen auf Wasserstoffperoxid betrug 70,2%.

Der Gültigkeitsbereich der Erfindung beschränkt sich jedoch keineswegs auf die angegebenen Bedingungen und Ergebnisdaten. Insbesondere sind die Prozeßparameter noch nicht optimiert worden. Eine weitere Steigerung der Produktselektivitäten ist nach Optimierung von Katalysator und Reaktionsbedingungen möglich.

1. Verfahren zur Herstellung eines 1,2-Diols einer Kettenlänge von 2 bis 18 Kohlenstoffatomen aus einem Alpha-Olefin der gleichen Kettenlänge, wobei eine Epoxidierung des Alpha-Olefins in einer Reaktionslösung, die Wasser, Wasserstoffperoxid und im Lösungsmittel enthält, mit Hilfe des Wasserstoffperoxids in der Reaktionslösung über einem Epoxidierungskatalysator vorgenommen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wasser für eine Hydrolyse des Epoxides überstöchiometrisch zugegeben wird, daß das Lösungsmittel als gegenüber dem Epoxid inert gewählt wird und daß durch den Epoxidierungskatalysator auch die Hydrolyse des Epoxids zum 1,2-Diol katalysiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Epoxidierung benötigte Wasserstoffperoxid direkt in Form von Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid mit Hilfe eines Alkylanthrachinon/Alkylanthrahydrochinon-Redoxsystem in einem Lösungsmittel bestehend aus Chinon- und Hydrochinonlöser durch Luftoxidation erzeugt wird, wobei das Alkylanthrahydrochinon der Arbeitslösung zugegeben wird, in-situ das Wasserstoffperoxid abgespalten und das verbliebene Alkylanthrachinon mit der Arbeitslösung zugeführt und als Alkylanthrahydrochinon zur Epoxidierung und Hydrolyse zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Aceton, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid oder überkritisches Kohlendioxid enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidierungskatalysator ein Titan-dotierter Silicalit aus einer der Gruppen TS-1, TS-2, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-48, Faujasit oder mesoporöser MCM-41, bevorzugt ein Titan-dotierter Zeolithkatalysator vom TS-1 (=ZSM-5) Typ, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidierungskatalysator mit weiteren Metallen als Promotoren dotiert sein kann.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Reaktionslösung zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids geeignete Stabilisatorsubstanzen zugesetzt werden, bevorzugt Phosphorsäure, Dinatriumhydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Dinatriumdihydrogenpyrophosphat, Tetranatriumdiphosphat, Ammoniumphosphate, Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumnitrat oder metallkomplexierende organische Substanzen oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren solcher Stabilisatorsubstanzen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Konzentration jeder einzelnen Stabilisatorsubstanz in der Reaktionslösung zwischen 0.001 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.01 und 1 Gew.-%, besonders bevorzugt aber eine Konzentration gewählt wird, die die Löslichkeitsgrenze in der Reaktionslösung nicht überschreitet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Epoxidierung und Hydrolyse bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugt 80 bis 140°C, sowie bei einem Druck von 10 bis 100 bar, bevorzugt 30 bis 60 bar durchgeführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Fall der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids eine Reaktionslösung eingesetzt wird, die einen Chinonlöser, bevorzugt einen alkylsubstituierten Ein- oder Mehrkernaromaten, besonders bevorzugt 1- oder 2-Methylnaphthalin sowie einen Hydrochinonlöser, bevorzugt einen polaren Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der Ketone oder Ester, besonders bevorzugt Diisobutylketon, und das Lösungsmittel nach den Ansprüchen 3 und 4 enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids in der Reaktionslösung 1-10 Gew.-%, bevorzugt 2-5 Gew.-% Alkylanthrachinon gelöst sind.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids die oxidierte Reaktionslösung nach der Wasserstoffperoxiderzeugung in eine Hydrierstufe zurückgeführt wird, in der über einem geeigneten Hydrierkatalysator, bevorzugt einem Palladium- oder Nickelkatalysator, die Hydrierung des Alkylanthrachinons zum Alkylanthrahydrochinon erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall der in-situ Erzeugung des Wasserstoffperoxids die hydrierte Reaktionslösung nach Abtrennung des Hydrierkatalysators in die Reaktionsstufe der Wasserstoffperoxiderzeugung mit anschließender Epoxidierung und Hydrolyse des Epoxids zum 1,2-Diol nach Anspruch 1 zurückgeführt wird.

14. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Monoethylenglycol aus Ethylen und 1,2-Propandiol aus Propylen.